

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-091288

(43)Date of publication of application : 31.03.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/304

(21)Application number : 10-276640

(71)Applicant : PYUAREKKUSU:KK  
NOMURA MICRO SCI CO LTD  
TOSHIBA CORP  
TOSHIBA CERAMICS CO LTD

(22)Date of filing : 11.09.1998

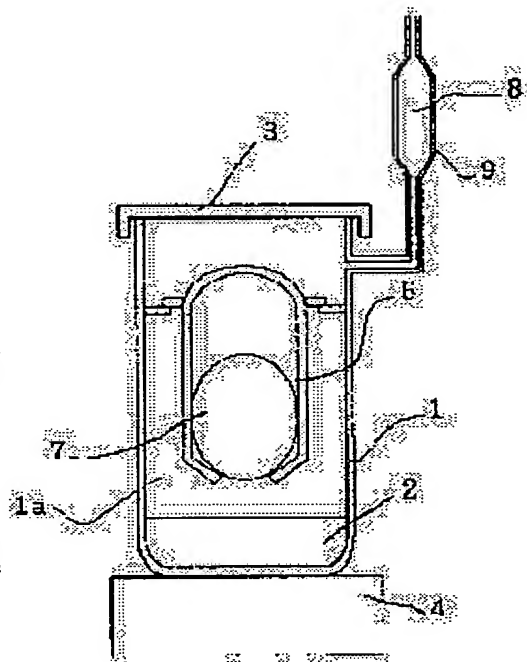
(72)Inventor : MURAOKA HISASHI  
OTA YOSHIMARU  
TOMITA HIROSHI  
TAKEDA RYUJI

## (54) CLEANING METHOD OF SEMICONDUCTOR SUBSTRATE WITH HIGH TEMPERATURE MIST SULFURIC ACID AND CLEANING EQUIPMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable eliminating organic contamination and metal contamination of Cu, Fe, etc., of a silicon wafer with a short time treatment for several minutes, by holding a semiconductor substrate in an atmosphere containing mist sulfuric acid at a high temperature, and keeping the surface of the substrate in the state wetted with sulfuric acid.

**SOLUTION:** Sulfuric acid 2 is accommodated at the bottom of a cleaning vessel 1 composed of quartz glass, a lid 3 composed of quartz glass is capped, and heating is performed with a heater 4. The liquid temperature of the sulfuric acid 2 and the temperature of an atmosphere 1a can be measured with a thermocouple arranged in a quartz glass tube. When the liquid temperature reaches 250° C, a wafer 7 accommodated in a carrier 6 composed of quartz glass is put in the vessel and held above the liquid. In this step, the inside of the vessel is filled with white smoke of mist sulfuric acid. When slight exhaust is performed through a sulfuric acid gathering tube 9 which is filled with quartz wool 8, a small amount of air invades from a gap between the cleaning vessel 1 and the lid 3, and white smoke becomes more dense.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-91288

(P2000-91288A)

(43)公開日 平成12年3月31日(2000.3.31)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 5	H 0 1 L 21/304	6 4 5 B

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平10-276640

(22)出願日 平成10年9月11日(1998.9.11)

(71)出願人 390039619

株式会社ビューアレックス

神奈川県横浜市港北区新羽町735番地

(71)出願人 000245531

野村マイクロ・サイエンス株式会社

神奈川県厚木市岡田二丁目9番8号

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(74)代理人 100084308

弁理士 岩見谷 周志

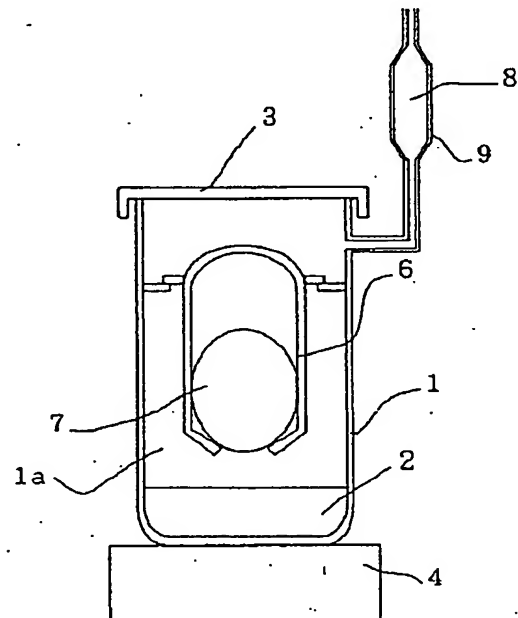
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高温霧状硫酸による半導体基板の洗浄方法及び洗浄装置

(57)【要約】

【課題】 半導体製造工程で生じるシリコンウェーハの有機汚染を炭素濃度で $2 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup>以下に、またCu、Fe等の金属汚染を $5 \times 10^9$  atoms/cm<sup>2</sup>以下に数分の短時間で低減することができる洗浄方法及び装置を提供する。

【解決手段】 半導体基板を高温の霧状硫酸を含む雰囲気中に保持し、基板面を硫酸で濡れた状態に保つ工程を有する、半導体用基板の洗浄方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板を高温の霧状硫酸を含む雰囲気中に保持し、基板面を硫酸で濡れた状態に保つ工程を有する、半導体用基板の洗浄方法。

【請求項2】 前記の霧状硫酸を含む雰囲気が温度200℃以上である、請求項1に記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項3】 前記半導体基板が、少なくとも表面がシリコンからなり、該シリコン表面の自然酸化膜を予めフッ酸処理によって除いたものである、請求項1又は2に記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項4】 半導体基板を霧状硫酸を含む雰囲気に保持する工程の後、シリコン表面に該工程で形成された化学酸化膜の全部或いは一部をフッ酸処理によって除く工程を有する、請求項1-3のいずれかに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項5】 半導体基板を霧状硫酸を含む雰囲気に保持する工程の前に、該基板の一部を液状硫酸で濡らす工程を有する、請求項1-4のいずれかに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項6】 半導体基板を高温の霧状硫酸と接触させる洗浄槽と、被洗浄基板を前記洗浄槽内の霧状硫酸を含む雰囲気中に保持するキャリア手段と、前記洗浄槽内の空間に霧状硫酸を含む雰囲気を形成する手段と、を備える半導体基板の洗浄装置。

【請求項7】 前記の霧状硫酸を含む雰囲気を形成する手段が、液状硫酸を収容する洗浄槽底部と該底部を加熱する手段とからなり、該加熱手段により液状硫酸が加熱されて前記洗浄槽内に霧状硫酸を含む雰囲気が形成される、請求項6に記載の洗浄装置。

【請求項8】 前記の霧状硫酸を含む雰囲気を形成する手段が、液状硫酸を霧化する加熱手段をもったインピンジャー状容器と、該容器内に形成された霧状硫酸を含む雰囲気を前記洗浄槽内に導入する導入管とを備えてなる、請求項6に記載の洗浄装置。

【請求項9】 前記のキャリア手段が、被洗浄基板の保持手段と該保持手段を上下に移動可能な支持軸とを有するものであって、前記洗浄槽及びその上部に冠せられる蓋体であって内部に前記保持手段を収納できる空間を有するものにより形成される空間を自在に移動可能なものである、請求項6-8のいずれかに記載の洗浄装置。

【請求項10】 さらに、含フッ酸雰囲気を作成するインピンジャー状容器と、該雰囲気を前記蓋体内に導入する導入管を備えた、請求項6-9のいずれかに記載の洗浄装置。

【請求項11】 さらに、石英ウールを充填した硫酸捕集器をそなえ、該捕集器を介して洗浄槽内及び蓋体内の雰囲気を排気するよう構成した請求項6-10のいずれ

かに記載の洗浄装置。

【請求項12】 前記洗浄槽は、上方に開口している開口部を有し；前記蓋体は下方に開いた開口部を有し、該蓋体の開口部は前記洗浄槽の開口部に対して横方向にスライドすることにより開閉自在に移動可能であり；半導体基板の洗浄時には、前記洗浄槽の開口部と前記鐘状蓋体の開口部が密着されて内部に空間が作られ、該空間に霧状硫酸を含む雰囲気が形成され、前記キャリア手段により被洗浄基板が前記洗浄槽内において前記液状硫酸の上方に保持され、基板表面が硫酸で濡れた状態に保たれる；そして、

半導体基板の回収時には、前記キャリア手段は洗浄された基板を保持したまま上方に移動して蓋体内に収容され、次に前記蓋体がキャリア手段とともに横方向にスライドし、洗浄された基板を次の処理工程に供する、ことを特徴とする請求項6-11のいずれかに記載の洗浄装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

20 【産業上の利用分野】本発明は、活性領域がシリコンである半導体基板の洗浄方法及びそれを実施するための洗浄装置に関する。

## 【0002】

30 【従来の技術】半導体工程で最も代表的な清浄化処理は活性領域がシリコンである基板表面の洗浄である。現在半導体の性質を利用した各種デバイスで、清浄化の対象になる半導体はほとんどの場合シリコンである。一般に清浄化の対象は、シリコン表面及び、シリコン表面に形成されている酸化膜、窒化膜、ポリシリコン膜で、除去すべき汚染はパーティクル、金属元素及び有機物である。このような汚染を除去する強力でかつ実績のある清浄化法は薬液処理と超純水によるリンスを組み合わせた湿式洗浄である。処理用薬液としてはRCA洗浄と呼ばれるSC-1（水酸化アンモニウムと過酸化水素とを含む水性洗浄液）及びSC-2（塩酸と過酸化水素とを含む水性洗浄液）、硫酸と過酸化水素の混合液、希フッ酸等が代表的である。

40 【0003】1M DRAMの世代では実質的に清浄化の対象としていたFeやCu等の重金属並びにNaのようなアルカリ金属の許容量は $5 \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>程度であった。有機物に関しては除去の重要性はある程度認識されていたが、パーティクルや金属ほどデバイス性能や製造歩留まりとの関係が明確でなく、許容数値の設定までは必要とされていなかった。1997年12月の米国半導体工業会が発表したロードマップでは1997年の256M DRAMプロセスで許容される金属汚染は、 $5 \times 10^9$  atoms/cm<sup>2</sup>で、2009年の256G DRAMプロセスでは $1 \times 10^9$  atoms/cm<sup>2</sup>以下とされている。有機物に関しても、1997年の許容量が炭素濃度で $1 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>、2009年が1.8

$\times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>と数値で示されるようになった。

【0004】これは超微細化デバイス製造プロセスにおける有機汚染の悪影響が多く、研究で明らかになってきたことと、有機汚染があると洗浄工程で金属汚染やパーティクル汚染の除去効果が低下するような実質的被害が分ってきたからである。有機汚染の除去には、従来から硫酸と過酸化水素の混合液（3容：1容程度）による約130℃の洗浄、或いは、SC-1（アンモニア水：過酸化水素：水＝1容：1容：5容程度）による約80℃の洗浄が効果的とされ、表面炭素濃度で上述の $1 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>程度までの清浄化レベルが得られている。さらに効率の良い有機物除去の為に、数十ppmの高濃度オゾン水による洗浄等も提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】第59回応用物理学会講演会18a-ZD-2で発明者の一人が発表する<sup>13</sup>C（d，n）<sup>14</sup>Nの核反応を利用した荷電粒子放射化分析によれば、ウェーハ表面の有機物の炭素は $2 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>まで検出出来ることが明らかとなった。SC-1洗浄の場合、最適組成でも10分程度の処理では半導体製造工程で汚染の機会が多い、トープチル- $\rho$ -クレゾール（BHT）、ジオクチルフタレート（DOP）並びにヘキサメチルジシラザン（HMDS）等の付着に対し、 $1 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>程度までしか洗浄出来ない。このレベルは256M DRAMレベルでは一応満足出来るとしても、将来の高度化するULSIには対応出来ない。しかもSC-1洗浄では表面のFeやAlの汚染に対して洗浄力が弱く、逆に洗浄液から汚染の起る危険も大きい。

【0006】130℃程度の硫酸・過酸化水素洗浄は有機物除去に関してはSC-1洗浄より優れているが、10分程度の処理では上述のような汚染に対し炭素濃度は $5 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>程度までしか下らないし、また半導体製造工程のプロセス装置から起り得る $10^{11} \sim 10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>のCuやFe等の金属汚染に関して、 $5 \times 10^9$  atoms/cm<sup>2</sup>以下に低減させることが難しい場合が多い。またこの処理は浸漬処理の為ウェーハ当たりの薬液使用量が多く、酸化剤と共に加熱された硫酸は量が多いと極めて危険である。また、廃液となったとき、過酸化水素水として添加されていた分が水となって稀硫酸化するの、硫酸の回収再生に高度な技術と特別な装置を必要とする。

【0007】高濃度のオゾン水による洗浄ではBHTやDOPの汚染に対してはかなり強力な除去能力がみられるが、強いHMDS汚染では20分浸漬処理しても除き得ない。

【0008】そこで本発明は、通常の半導体製造工程で生じるシリコンウェーハの有機汚染を炭素濃度で $2 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>以下に、またCuやFe等の金属汚染を $1 \times 10^9$  atoms/cm<sup>2</sup>以下まで、数分の短時間処理

により除去出来る洗浄方法と洗浄装置を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】この目的を達成する為に、本発明は、請求項1に記載のように、半導体基板を高温の霧状硫酸を含む雰囲気中に保持し、基板面を硫酸で濡れた状態に保つ工程を有する、半導体用基板の洗浄方法を提供する。また、本発明は、この方法を実施する装置として、請求項6に記載のように、半導体基板を高温の霧状硫酸と接触させる洗浄槽と、被洗浄基板を前記洗浄槽内の霧状硫酸を含む雰囲気中に保持するキャリア手段と、前記洗浄槽内の空間に霧状硫酸を含む雰囲気を形成する手段と、を備える半導体基板の洗浄装置を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明には以下に示すようにさまざまな好適な実施形態がある。まず、洗浄方法については、請求項3に記載のように、上記工程に付される前記半導体基板が、少なくとも表面がシリコンからなり、該シリコン表面の自然酸化膜を予めフッ酸処理によって除いたものである、請求項1又は2に記載の半導体基板の洗浄方法。

【0011】請求項4に記載のように、上記の半導体基板を霧状硫酸を含む雰囲気中に保持する工程の後、シリコン表面に該工程で形成された化学酸化膜の全部或いは一部をフッ酸処理によって除く工程を有する、請求項1-3のいずれかに記載の半導体基板の洗浄方法。

【0012】請求項5に記載のように、上記の、半導体基板を霧状硫酸を含む雰囲気中に保持する工程の前に、該基板の一部を液状硫酸で濡らす工程を有する、請求項1-4のいずれかに記載の半導体基板の洗浄方法。

【0013】また、上記の洗浄装置の実施形態としては、請求項7に記載のように、前記の霧状硫酸を含む雰囲気を形成する手段が、液状硫酸を収容する洗浄槽底部と該底部を加熱する手段とからなり、該加熱手段により液状硫酸が加熱されて前記洗浄槽内に霧状硫酸を含む雰囲気が形成される、請求項6に記載の洗浄装置。

【0014】請求項8に記載のように、前記の霧状硫酸を含む雰囲気を形成する手段が、液状硫酸を霧化する加熱手段をもったインピンジャー状容器と、該容器内に形成された霧状硫酸を含む雰囲気を前記洗浄槽内に導入する導入管とを備えてなる、請求項6に記載の洗浄装置。

【0015】請求項9に記載のように、前記のキャリア手段が、被洗浄基板の保持手段と該保持手段を上下に移動可能な支持軸とを有するものであって、前記洗浄槽及びその上部に冠せられる蓋体であって内部に前記保持手段を収納できる空間を有するものにより形成される空間を自在に移動可能なものである、請求項6-8のいずれかに記載の洗浄装置。

【0016】請求項10に記載のように、さらに、含フ

ッ酸雰囲気を作成するインピンジャー状容器と、該雰囲気前記蓋体内に導入する導入管を備えた、請求項6-9のいずれかに記載の洗浄装置。

【0017】請求項11に記載のように、さらに、石英ウールを充填した硫酸捕集器をそなえ、該捕集器を介して洗浄槽内及び蓋体内の雰囲気を排気するよう構成した請求項6-10のいずれかに記載の洗浄装置。

【0018】請求項12に記載のように、前記洗浄槽は、上方に開口している開口部を有し；前記蓋体は下方に開いた開口部を有し、該蓋体の開口部は前記洗浄槽の開口部に対して横方向にスライドすることにより開閉自在に移動可能であり；半導体基板の洗浄時には、前記洗浄槽の開口部と前記鐘状蓋体の開口部が密着されて内部に空間が作られ、該空間に霧状硫酸を含む雰囲気が形成され、前記キャリア手段により被洗浄基板が前記洗浄槽内において前記液状硫酸の上方に保持され、基板表面が硫酸で濡れた状態に保たれる；そして、半導体基板の回収時には、前記キャリア手段は洗浄された基板を保持したまま上方に移動して蓋体内に収容され、次に前記が痛いキャリア手段とともに横方向にスライドし、洗浄された基板を次の処理工程に供する、ことを特徴とする請求項6-11のいずれかに記載の洗浄装置。以下、本発明のこれら実施形態を含めさらに詳細に説明する。

#### 【0019】洗浄対象

洗浄すべき半導体基板としては第1にシリコンウェーハが挙げられる。シリコンウェーハには熱酸化膜又はチン化膜のような膜が形成されていてもよい。基板材料はシリコン以外でもよく、例えばSOIウェーハで、基板がサファイアであってデバイスを形成するシリコン単結晶膜がその上に形成されているものでもよい。洗浄対象であるデバイスの形成される領域は単結晶でなくてもよく、例えばガラ基板上に形成されている多結晶シリコン膜表面でもよい。要するに200℃以上の高温硫酸に実質的に侵されない、半導体の性質を利用する各種デバイス用の基板が本発明の対象である。

#### 【0020】高温硫酸に対するシリコン表面の性質

シリコン表面は高温の、好ましくは200℃以上の、硫酸で非常によく濡れる。シリコン酸化膜はシリコン表面より高温硫酸でさらに濡れやすい。濃硫酸は高温となると強い酸化力をもつので、フッ酸で処理された直後のベアなシリコン表面はこの高温硫酸液滴に触れると直ちに数十オングストロームの化学酸化膜を生じ、この膜上で液が直ちに広がって硫酸の薄い濡れ層が形成される。高温のこの濡れ層が有機物やCu、Fe等の重金属に対して強い洗浄効果を示す。温度が低すぎると、硫酸は金属元素に対して洗浄作用は強くない。しかし高温になると強い酸化力を生じ、Cuのようなイオン化傾向の小さい金属元素でもよく溶解する。この酸化力は有機物に対する硫酸の強い分解作用をさらに高める。この性質は既に有機物分析の為の分解手段として古くから利用されてい

る。

#### 【0021】霧状硫酸

霧状硫酸の温度は200℃以上が好ましく、より好ましくは、230℃～300℃であり、さらに好ましくは250℃～290℃である。霧状硫酸との接触による洗浄時間は、通常1分以上でよく、多くの場合3～30分間でよい。

【0022】たとえば、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98.5%、残りH<sub>2</sub>Oからなる共沸混合物の沸点は317℃であるが、290℃ではSO<sub>3</sub>がかなり発生して空気中の水と反応し高温の硫酸白煙を生じる。また、硫酸の蒸気圧は280℃で約200mmHg、250℃で約100mmHg、200℃で約30mmHgなので、蓋付石英ガラス容器の底に硫酸を深さ1cm程度入れて加熱すると雰囲気空気中に水分があれば液温約200℃から容器内は霧状の硫酸が生じ、白煙化する。霧状硫酸はエアロゾルの性質からブラウン運動が活発で、その液体粒子は凝結しやすい。硫酸濃度は96%以上が望ましい。液温が250℃以上となると容器内は見えない程になる。白煙化の程度が少なければ湿った空気を僅か吹き込むと十分に白煙化する。このような状態では容器内が気体硫酸だけの場合よりH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度がずっと高くなり、この中にシリコンウェーハや酸化膜付ウェーハを入れると、上述のような性質からウェーハ表面は直ちに全面が硫酸液膜で濡れる。濡れた硫酸は通常の蒸気洗浄の場合と同様に濡れ層の厚さが増すと基板面から滴下して液として回収される。従って濡れ液面は常に気相を介して生じた純度の高い硫酸霧が集まって生じることになり、洗浄効果はさらに高まる。

#### 【0023】洗浄装置の基本機構

図1は本発明の装置の概念を示す縦断面図である。石英ガラスの洗浄槽1の底に純度96%以上の硫酸2を入れ、石英ガラス製の蓋3をしてヒーター4で加熱する。石英ガラス管に入れた熱電対（図示せず）で硫酸2の液温と雰囲気1aの温度を測定出来るようにしておく。液温が250℃に達したら石英ガラスのキャリア6に入れたウェーハ7を槽内に入れ、液の上に保持する。この段階で槽内は霧状硫酸の白煙で充満している。石英ウール8を詰めた硫酸捕集筒9を通じて僅かに排気すると、洗浄槽1と蓋3との隙間から少量の空気が入り込み白煙はさらに濃くなる。

【0024】シリコンウェーハの場合、硫酸2の液温を280℃、雰囲気1aの温度を250℃とし、3分間放置後取り出してTOC（総有機炭素）1ppb以下の超純水で3分スプレーリンスすると、ウェーハをHMDS液に浸漬した後そのまま乾燥させた強い有機汚染試料でも、表面炭素濃度を $2 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>以下に低減することが出来る。またシリコン表面に予めCuを $2 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>汚染させておき、これに対して前述のようなHMDS汚染を加えた試料に対しても、HMD

Sを除去しかつCuの表面濃度を $1 \times 10^9$  atoms/cm<sup>2</sup>以下まで低減出来る。

【0025】またシリコン引上単結晶から作られた通常の鏡面ウェーハの場合、その内部に熱処理によってCuのような拡散の早い不純物が平均で $10^{11} \sim 10^{13}$  atoms/cc程度侵入していても、特願平9-7893で開示したような高温硫酸中への浸漬によらずに、雰囲気中の硫酸濃度の高い霧状高温硫酸との接触によるごく薄い表面濡れ硫酸だけで、内部のCuを吸出しこの侵入Cuの濃度を $1/100$ まで低減することが出来る。これは常に蒸溜精製された高純度硫酸霧が単なる気相の蒸気洗浄作用より効率よく表面で液化し、シリコン表面を下方に流れるので、良好な吸出し効果即ちバルクに対する洗浄効果を生じるものと考えられる。

【0026】また洗浄槽内でウェーハキャリアを上下出来る機構を設けておき、洗浄の最初に、シリコンウェーハの下部末端のみを硫酸に浸漬して数十秒～数分程度（基板直径の大きいもの程長く）放置してから引上げ、以降硫酸霧中で保持を行うと、浸漬のために硫酸による濡れがシリコンウェーハ全面に広がる結果、ウェーハ全体の温度が上がるのが早く、同一の洗浄効果を得る処理時間を短縮出来る。

【0027】図2は本発明に洗浄装置の別の形態を示す縦断面図である。図1と共通する要素は図1と同一の番号で示す。洗浄槽17内に硫酸液を予め準備することなく、図1と同様の槽17内に霧状硫酸を送り込む方式を示すものである。インピンジャー状の石英ガラス容器10内に純度96%以上の硫酸11を入れられる。該石英ガラス容器10の頂部から石英ガラス管14が外側に延び、洗浄槽17内に気密に導入されている。この石英ガラス管14には大体ウェーハ7の下方に当たる位置に複数の穴15が穿たれている。石英ガラス容器10内の硫酸11をヒーター12で300℃近くまで加熱し、湿った空気を石英ガラス管13により矢印のように導入すると、容器10内に高濃度で生じた白煙状硫酸霧が石英ガラス管14の穴15を通して洗浄槽内に供給される。槽17内のウェーハ7は温度が200℃以上に保たれるように予め槽をとりまくヒーター16で加熱しておく。ウェーハを十分に濡らした硫酸は槽17内の底へ落下する。この方法では図1の場合と同様の洗浄が可能で、硫酸の所要量が少ないが、図1の場合と同程度の洗浄効果を得るには洗浄時間が若干長くなる。

【0028】洗浄槽は高温の硫酸の使用に耐える高純度の材料で作らねばならない。石英ガラスの他にはシリコンカーバイドやアモルファスカarbonが適する。ウェーハキャリアは石英ガラス製が望ましいが、高温の硫酸に耐性のあるフッ素樹脂例えばPTFE製でも使うことが出来る。硫酸霧の捕集剤としては石英ウールが最も望ましい。石英表面の強い濡れ性の為に実質的に系外への硫酸汚染を防止することが出来る。

【0029】高温硫酸は酸化性洗浄剤のため、シリコン表面に厚い自然酸化膜が生じているウェーハでは、その中に金属イオンが取り込まれているとその除去が不完全になる場合がある。そこで予め稀フッ酸あるいはフッ酸を含む気体に接触させてこの自然酸化膜を除いておくことが望ましい。

【0030】シリコン表面の高温硫酸洗浄では20オングストローム程度の化学酸化膜を生じる。エピタキシャル成長を行う為の前処理では、自然酸化膜を除きかつ有機物をも十分に除去しておく必要がある。高純度のフッ素樹脂（例えば有機強アルカリ洗浄したPFA）等で作られたインピンジャー状のフッ酸蒸発器内に、有機物を除去した共沸組成のフッ酸を入れ、このフッ酸を蒸発させて洗浄槽内に同材質のフッ素樹脂導入管で導入し、硫酸霧処理した後のシリコン表面と反応させると、自然酸化膜も有機物残存も非常に少ない清浄面が得られる。これによればモノシランによるエピタキシー成長温度を700℃程度まで下げることが出来、大直径ウェーハの場合でもスリップ発生が抑制出来る。また化学酸化膜の表面の一部だけを、稀フッ酸への浸漬洗浄または稀フッ酸を入射する枚葉スピン洗浄で除くと、表面の微粒子濃度低減に効果的である。

【0031】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、これらに何ら限定されるものではない。試料基板は酸素濃度 $1.4 \times 10^{18}$  atoms/ccのp型引上シリコン単結晶から作成した鏡面ウェーハで、何らのゲッターリング処理もしていないものを用いた。表面を汚染した重金属の洗浄で除去が比較的難しいのはCuで、その場合n型よりもp型ウェーハの方が一般に洗浄が難しいので、ウェーハはp型とした。

【0032】洗浄効果の評価は、金属汚染の場合は、RITレーサ法によった。即ち放射性同位元素で標識した金属汚染をウェーハ表面並びにウェーハ内部に対して行い、洗浄前と洗浄後の放射能をモニタリングして、その比率即ち洗浄後の汚染元素残存率を求めた。

【0033】表面汚染は、試験ウェーハを<sup>64</sup>Cuを添加したフッ酸緩衝液（略称BHF：NH<sub>4</sub>F+HF）に浸漬して、表面の<sup>64</sup>Cuの平均濃度が $5 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>となるように吸着処理して作成された。また<sup>59</sup>Feを添加したSC-1液に浸漬して表面の<sup>59</sup>Feの平均濃度が $5 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>となる試験ウェーハも作成した。

【0034】別にウェーハ内部に<sup>64</sup>Cuを侵入汚染させた試料も作成した。即ち、上述と同様に<sup>64</sup>CuをBHFから試験ウェーハに吸着させ、アルゴン雰囲気中で900℃で30分加熱し、ウェーハ内の<sup>64</sup>Cu平均濃度が $5 \times 10^{11}$  atoms/ccとなるように<sup>64</sup>Cuの拡散処理を行った。

【0035】ウェーハ表面の有機物の炭素量の評価は上

述した荷電粒子放射化分析によった。経験によれば半導体用クリーンルーム工程でもっとも洗浄の難しい有機汚染はHMDSで、しかもウェーハをHMDS液に侵した後、そのまま乾燥させた汚染状態が特に除き難い。従って試験に供したウェーハはこのように有機汚染した。またCuの洗浄にあたり試料が有機汚染していると、Cuの除去がさらに難しくなることが分っていたので、前記<sup>44</sup>Cu汚染ウェーハをさらにHMDS汚染処理した試料も作成した。

【0036】以下の実施例で使用した硫酸は半導体グレードで、濃度表示は96%のものである。

【実施例1】図3は複数枚用のキャリアに入った試料ウェーハに対し、本発明の硫酸霧洗浄をした後、純水でリンスし、加熱した清浄空気で乾燥する一連の洗浄装置を示すもので、本実施例に使用した。(1)は硫酸霧洗浄槽に対するキャリアの投入及び回収部、(2)は硫酸霧洗浄部、(3)は純水リンス及び乾燥部である。1は石英ガラス製の洗浄槽でその底部だけに硫酸2が入る。槽1の上縁17はフランジ状で平坦なすり合わせ面を有している。この面に対し直接フッ素樹脂板で蓋をすると、硫酸をヒーター4で加熱したとき、硫酸は石英ガラスを極めてよく濡らす為、槽内壁面を伝って這い上がり、すり合わせ面を通過してしみ出し石英ガラス槽の外側面を伝って落下して外部を汚染する。そこで下端にフランジ状のすり合わせ面を有する石英ガラス製補助筒18を設けた。これでも硫酸のしみ出しを確実に阻止できないので、洗浄槽の外に縁溝19を巡らしてこの溝で温度の下がったしみ出し硫酸を回収するようにした。

【0037】石英ガラス製鐘体20は洗浄時の洗浄槽の蓋体であり、かつウェーハ7を収納した石英ガラス製キャリア6を格納して、(1)から(2)へ、また(2)から(1)へ移動する。この鐘体は、水平に移動して洗浄槽を開閉するフッ素樹脂PTFE製平板21の孔部の上に結合され、鐘体の移動は平板21の移動による。この平板は固定のフッ素樹脂PTFE製の載台板22上を動く。この載台板の孔部の周囲下面に補助筒の上面平坦面が密着するように補助筒・洗浄槽が配置されている。また洗浄槽の下にはヒーター4が、洗浄槽の側面には石英ウール保温帯16が配置されている。鐘体20には石英ウール8を詰めた硫酸捕集筒9が付属させてある。また図示は省略されているが、補助筒にも石英ウールを詰めた硫酸捕集筒が付属させてある。

【0038】ウェーハを収納したキャリア6は肉厚石英ガラス管製キャリア支持軸23の下端に接合した石英ガラス笠状体24付属のフックに掛かっている。キャリア支持軸の上端近くには平板21に連結した上下移動機構(図示せず)に連動する支持具25がある。支持軸23は鐘体上部の石英ガラス製軸受26を通して上下動出来る構造となっている。またこの軸を若干回転させる機構が上下移動機構に付属している。この支持軸が管状にな

っているのは、硫酸の霧状化が不十分な時、硫酸捕集筒で排気して外気を必要あれば湿った空気を導入する為である。

【0039】硫酸霧洗浄に先立ち、キャリア6は(1)の状態で仮想線(点線)で示した鐘体20内の位置にあり、このとき洗浄槽は平板21で蓋されている。硫酸は補助筒側面を通る石英管27により硫酸溜28との間で排気・送気により往復出来る構造となっていて、(1)の状態の間に硫酸を洗浄槽の底に移動させ、280℃まで加熱した。この温度に達したら槽内は硫酸霧白煙が充満する。ここで(2)の状態への移動を行い、支持軸を下降させてキャリアを硫酸の上に止め、3分間硫酸霧洗浄を行った。洗浄が終わったら、まず硫酸を硫酸溜に移動させ、2つの硫酸捕集筒を介して鐘体20内と洗浄槽内の硫酸霧囲気を急速に排気する。

【0040】ここでキャリアを上昇させ、鐘体を(1)の仮想線(点線)で示した位置に戻す。鐘体20(1)の位置には台板22に固定された補助筒29の下に超純水リンス槽30があって、この槽を含む機構は(3)の位置と往復可能となっている。キャリアをリンス槽内に下降させ、底の枠31に入れこむ。支持軸を若干回転するとキャリアがフックから外れる。支持柱のみは上昇させておく。リンス機構はリンス槽とその外側の外槽32よりなる。キャリアを収納したリンス機構は(3)の位置に移動させ、超純水導入口33より超純水を導入し、オーバーフローリンスを行う。

【0041】この時点で再びキャリア支持軸23を下降させ、次に洗浄するウェーハをセットしたキャリア(図示せず)をフックに掛け、支持軸を上昇させて次の洗浄操作に入る。(3)の位置では上方に乾燥機構がある。乾燥用鐘体34の上部から貫通し、上下機構(図示せず)により支持具35で上下する第2支持軸36の下端37は超純水リンスの終わったキャリアを捕捉して、鐘体34内に引上げる機能を有する。キャリアが引上がった後、リンス機構は排水して(1)の位置に戻る。引上がったキャリア内のウェーハは、熱風導入管38から供給される、ケミカルフィルターとHEPAフィルター通過後に200℃まで加温された清浄熱風により乾燥される。乾燥ウェーハのキャリアは第2支持軸の下降により取出すことが出来る。本装置による最初の実施例はHMDSで汚染させた試料に対する有機汚染除去能力の検討である。上述のように洗浄操作を行なった後、重陽子照射による荷電粒子放射化分析で表面炭素濃度を求めた。3枚の試料について分析結果は $1.7 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>、 $1.2 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>、 $1.4 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>で、高度な清浄度目標値 $2 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>以下が達成されている。

【0042】【実施例2】<sup>64</sup>Cu  $2 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>汚染試料に対してHMDSに一分浸漬後風乾した試料について、実施例1と同じ装置・同じ条件で硫酸霧洗



浄を行った。洗浄後の $^{64}\text{Cu}$ の残存率は0.04%で、 $^{64}\text{Cu}$ の残存量は $8 \times 10^3$  atoms/cm<sup>2</sup>と高度な清浄度目標値 $1 \times 10^3$  atoms/cm<sup>2</sup>以下が達成されている。一方同じ試料によりSC-1（アンモニア水：過酸化水素水：水＝1容：1容：5容）による70℃、10分の洗浄と、SC-2（塩酸：過酸化水素水：水＝1容：1容：6容）による同じく70℃、10分の洗浄を行ったが、前者の残存率は3.1%、後者の残存率は15.3%であった。

【0043】【実施例3】実施例2の3種の洗浄後の試料を、有機物除去に特に留意して蒸留したフッ酸で処理し、それぞれの化学酸化膜を取り除いた。それぞれを枚葉スピン乾燥装置で超純水リンス後、2000rpmでスピン乾燥したところ、硫酸霧洗浄ウェーハでは、中央部にウォーターマークが生じなかった。しかし、SC-1洗浄ウェーハ、SC-2洗浄ウェーハのいずれにおいても、ウォーターマークがみられ、これらには有機物汚染が残存していることが分かる。硫酸霧洗浄フッ酸処理ウェーハの荷電粒子放射化分析の結果は、炭素濃度が $2.8 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup>で、一応モノシランエピタ

クシーにおいて70℃での無欠陥成長が期待できる値となっている。

【0044】【実施例4】実施例1の装置を用い、石英管27に図2の硫酸霧発生器を接続し、洗浄槽には硫酸液を入れないで、硫酸霧洗浄を行った。試料は $^{64}\text{Cu}$ 汚染品と $^{59}\text{Fe}$ 汚染品を用い、硫酸は305℃に加熱し、ウェーハキャリアを洗浄構内に入れてから2つの硫酸捕集筒で排気しつつ硫酸白煙を導入した。なお、洗浄槽の底が280℃になるようヒーター4での加熱を行ったが、笠状体付近の雰囲気は約200℃であった。 $^{64}\text{Cu}$ 汚染試料は3分洗浄で残存率0.12%、5分洗浄で0.05%となった。 $^{59}\text{Fe}$ 汚染試料は3分洗浄で0.03%であった。

【0045】【実施例5】900℃熱処理で $^{64}\text{Cu}$ をウェーハ内部に拡散させた試料を予めフッ酸処理した後、実施例1の装置を用い、以下の処理の外は実施例1と同様に操作して洗浄した。ウェーハキャリアはまず一旦ウェーハの下端を硫酸液に浸して、約1分でウェーハ全面

が濡れるのを確認してから、キャリアを図3の位置に引き上げ、15分放置した。洗浄後ウェーハの放射能は洗浄前の0.9%となり、このような薄い高温硫酸液膜でも高温硫酸浸漬洗浄と同様にウェーハ内部のCuを吸出し洗浄できることが分かった。しかし、予めフッ酸処理で自然酸化膜を除去しなかった試料では、洗浄後の $^{64}\text{Cu}$ 残存率は27%に達した。

【0046】

【発明の効果】本発明による硫酸霧洗浄は、蒸留精製液が被洗浄面を洗い、不純物を取り込んで原液へ戻る一般の蒸気洗浄と同様の効果に加えて、硫酸霧雰囲気は純粋な硫酸蒸気雰囲気より硫酸密度が高く、また硫酸霧白煙は硫酸と水の発熱反応により生じるので、基盤ウェーハを高温に保つことができ、洗浄効果が著しく高まる。また本発明の最大の特徴は高温硫酸がシリコン表面に対して極めてよく濡れることを利用していることで、硫酸霧からウェーハ面に到着した硫酸は全面に均一に広がり、スムーズにウェーハ面をすべり落ちる。従って、高温硫酸が有機物をよく分解する性質や、Cu、Fe等の金属をよく溶かす性質が本発明により強化されて、シリコンウェーハの表面の炭素濃度レベルや金属元素濃度レベルが2009年の推定許容度を満足するほどに清浄化できる。

【0047】上記の効果は、硫酸液膜がきわめて薄いにもかかわらず、Cuのようなシリコン中で拡散の早い元素をウェーハ内部から吸出して清浄化するほど強力である。本発明の硫酸霧洗浄は、浸漬方式の硫酸洗浄に比して硫酸の使用量がはるかに少ないので、安全面の管理において有利である。当然経済的にも優れており、また廃液硫酸も濃度としては高いので、蒸留による精製回収も容易に出来る。

【0048】

【図面の簡単な説明】

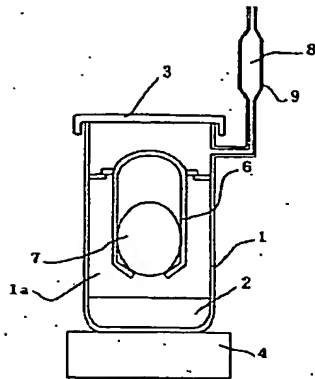
【図1】本発明の装置の一形態の縦断面図である。

【図2】本発明の装置の別の形態の縦断面図である。

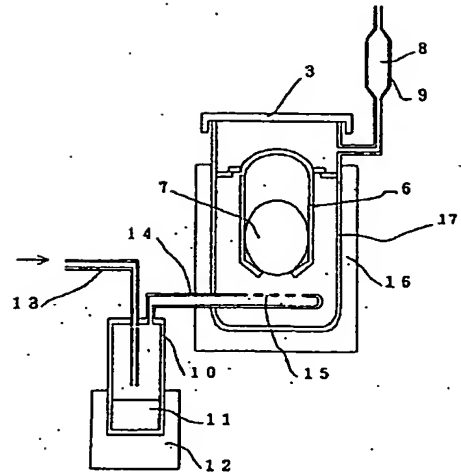
【図3】本発明の洗浄方法及び装置の実施例を説明する図である。



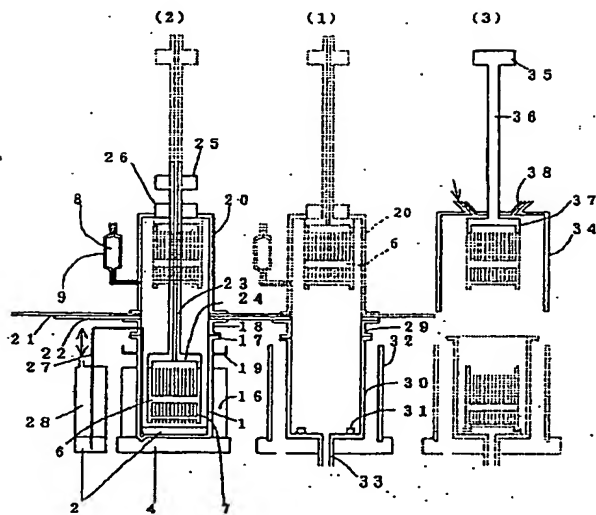
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(71)出願人 000221122

東芝セラミックス株式会社  
東京都新宿区西新宿七丁目5番25号

(72)発明者 村岡 久志

神奈川県横浜市港北区新羽町735番地 株  
式会社ビューアレックス内

(72)発明者 太田 嘉治

神奈川県厚木市岡田2丁目九番八号 野村  
マイクロ・サイエンス株式会社内

(72)発明者 富田 寛

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 竹田 隆二

新潟県北蒲原郡聖籠町東港六丁目861番5  
号 新潟東芝セラミックス株式会社内